

Japanese Patent No. 10609/1974

(JP-49-10609B)

What is claimed:

- 5 1. A process for producing a cellulose acetate fiber,
which comprises
- immersing, after precipitation, a cellulose acetate
in an aqueous solution containing 5 to 300 ppm of one or
more metal ion selected from the group consisting of Ba,
10 Pb, Sr, Cs, and Zn for washing the cellulose acetate,
adding an aromatic hydroxycarboxylic acid to flakes
of the obtained cellulose acetate as a raw material in a
proportion of 0.001 to 4% by weight of the aromatic
hydroxycarboxylic acid relative to the cellulose acetate
15 to obtain a stock solution, and
spinning the solution to give a cellulose acetate
fiber.

特 許 公 報

昭49-10609

④ 公告 昭和49年(1974)3月12日

発明の数 1

(全5頁)

1

⑥ 酢酸纖維素繊維の製造法

① 特 願 昭45-8880

② 出 願 昭45(1970)1月31日

③ 発 明 者 西川時雄

滋賀県野洲郡守山町小島515

同 西山実

同所

同 菊本信行

同所

同 大橋重康

同所

同 伊東泰彦

同所

同 背尾朋良

茨木市東中条町13の37

同 安田成章

同所

⑦ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通1の25の120

⑧ 代 理 人 弁理士 宮本泰一

発明の詳細な説明

本発明は高温における湿熱、蒸熱処理を受けても、失透現象を起さない酢酸纖維素繊維の製造法25に関する。

元来、酢酸纖維素繊維は分散染料による良好な発色性および絹様の優雅な光沢を有することから独特の価値を有するものであるが、染色加工工程における約80℃以上の熱水処理、蒸熱処理を受30けると、繊維の光沢を著しく失ってしまう。このような失透現象は、酢酸纖維素繊維が高温において水のような膨潤作用をもつ物質によつて、繊維中に不均一な組織構造が生ずるために起るものと推測されている。

この失透現象という固有の欠点のために、酢酸纖維素繊維は、ポリアミド繊維、ポリエステル繊

2

維、アクリル繊維等の合成繊維に比較し、著しく発展が阻害されている。失透現象は前述の光沢の減少を来すだけでなく、染色物の色調のさえが失われてしまうことが屢々であり、また失透の程5度の差が斑になつて現われた時は染色斑となつてしまう難がある。

このような欠点のため酢酸纖維素繊維の染色の常法は80℃付近での比較的低分子量の分散染料を用いた方法であり、染色堅牢度は劣つている。

10 以上のように酢酸纖維素繊維は失透現象からくる多くの不利な点を持つている。

そのために、従来より失透現象を起させないようにする手段が検討され、その方法が幾つか提案されている。即ち、その1つとして一度失透した15繊維を熱処理、薬剤処理を行ない光沢を回復せしめる方法がある。しかしこの方法はそれだけ余分な操作を仕上工程で行なうことになり、工程の煩雑化および加工費の増加となる欠点がある。また他の手段として染色浴中に金属塩類を添加して失透を防止する方法がある。しかしこの方法も添加する物質を厳選することが必要で、添加量も通常の染色剤と比して、はるかに多量を必要とするし更にその結果繊維の損傷、染色効率の低下をきたす。

また更に原料酢酸纖維素フレークス中の特定の塩類を除去する方法も提案されている。しかし、この方法によつても失透の程度は若干小さくなるけれども、まだ充分完全な方法ではない。即ち、100℃までの湿熱処理では光沢の減少は小さいが、100℃以上での湿熱処理では、光沢の減少が著しく見られる。

35 本発明はこれ等従来法のような短所をもたない高温の湿熱、蒸熱処理による失透現象を防止するために鋭意研究した結果完成した簡単で、かつ効果的な方法に関する。しかしその目的とするところは、高温における湿熱、蒸熱処理を受けても光沢を保持し、品質の低下のない酢酸纖維素繊維の

3

製造方法を提供することにある。

本発明方法とは、原料木材パルプまたはコットンリントーから酢化し、熟成反応を経て得られた酢酸繊維素を沈澱後、洗浄に際しBa, Pb, Sr, Znからなる群から選ばれた金属塩類を含む水溶液（濃度は金属イオンとして5〜300ppm）で一定時間浸漬攪拌処理後を行なつた後、脱水、乾燥して作られた酢酸繊維素を、原料フレークスとし、紡糸原液を作るに際し、芳香族のオキシカルボン酸を酢酸繊維素に対して0.01〜4重量%を添加し、常法により紡糸、延伸することを特徴とする酢酸繊維素繊維の製造方法である。

本発明で用いる金属塩類としては、Ba, Pb, Cs, Sr, Znの塩ならば何れでも失透を防止する効果をもつが、Ba, Pb, Csが特に好ましく、またこれ等金属に対するアニオンとしては、酢酸、炭酸、重炭酸の何れかから形成される塩類が特に好ましい。

また金属イオン濃度については各々の金属の種類によつて最適濃度は異なるが、Baでは5〜10ppm、Pbでは200ppm、Csでは200〜300ppm効果は顕著である。

最適濃度範囲内では塩効果による紡糸原液の粘度上昇の点からもできるだけ少ない方が望ましい。

これら塩類水溶液で処理する時間、温度については特に限定はないが、処理時間は10〜60分、処理温度は常温で充分である。

本発明で用いる芳香族オキシカルボン酸としては、モノオキシ安息香酸、たとえばo-オキシ安息香酸、m-オキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸、ジオキシ安息香酸たとえば2,3-ジオキシ安息香酸、3,4-ジオキシ安息香酸、2,4-ジオキシ安息香酸、3,5-ジオキシ安息香酸、トリオキシ安息香酸たとえば3,4,5-トリオキシ安息香酸、2,3,4-トリオキシ安息香酸、アルキル置換オキシ安息香酸たとえば3-メチルサリチル酸、4-メチルサリチル酸、5-メチルサリチル酸、3-オキシ2-メチル安息香酸、オキシジカルボン酸たとえば3-オキシフタル酸、3,6-ジオキシフタル酸、2,4,6-トリオキシイソフタル酸、ナフトリン系オキシカルボン酸たとえば、2-オキシナフトエ酸-1、3-オキシナフトエ酸-1、1-オキシナフトエ酸-2、3-オキシナフトエ酸-2が含まれる。

4

本発明で用いる芳香族オキシカルボン酸の酢酸繊維素繊維重量に対する添加量は、0.001〜4%の範囲で失透防止に対し効果があるが、酢酸繊維素の加水分解が起らないようにするためには、0.001〜1%が好ましい。

次に酸添加量と紡糸して得られた酢酸繊維素繊維中の遊離酸濃度の関係を示すと、

p-オキシ安息香酸の酢酸繊維に対する添加量（重量%）	繊維中遊離酸（酢酸換算重量%）
0.001%	0.0003%
0.1%	0.0003%
0.5%	0.0005%
2%	0.0014%

であり、繊維中の遊離酸が0.01%以上になると繊維の劣化の危険性が生じてくる。

本発明方法において重要な点の第一は、Ba, Pb, Cs, Zn, Srからなる群から選ばれた金属の塩で処理した酢酸繊維素フレークスを原料として紡糸原液をつくることである。従来よりCa, Mgなどのアルカリ土類金属の塩類で処理する方法が、酢酸繊維素繊維の安定度向上のために提案されているがアルカリ土類金属の中でもMg, Caなどは失透を防止する効果がないだけでなく失透を促進する傾向をもっている。以下に各種金属塩で処理した結果を示す。なお、この場合の金属イオン濃度は各々100ppmで処理した。

処 理 剤	フィルム失透度（98℃）
酢 酸 バ リ ウ ム	3.8
酢 酸 鉛	3.8
酢 酸 セ シ ウ ム	4.1
酢酸ストロンチウム	4.0
酢 酸 亜 鉛	4.8
酢 酸 錫	16.5
酢 酸 カ ル シ ウ ム	34.4
酢 酸 マ グ ネ シ ウ ム	57.1
酢 酸 ナ ト リ ウ ム	26.3
酢 酸 カ リ ウ ム	15.3
酢 酸 銅	19.0
処 理 な し	10.2

上記表中のフィルム失透度とは酢酸繊維素フ

5

ークスをアセトンに溶解後(濃度16重量%)厚さ20μのフィルムに製膜し、98℃の熱水中に30分間浸漬し乾燥後分光光度計にて400mμにおける吸光度を測定し、その値をフィルム厚さで除去したもので値が大きい程失透していること

を示す。
次に本発明において重要な点の第二は、前記金属塩処理フレークスから紡糸原液をつくる際に芳香族オキシカルボン酸を含有せしめることである。芳香族オキシカルボン酸が失透の防止に効果があるか否かは明らかでないが、芳香核をもつこと、水酸基をもつこと、カルボキシル基をもつこと、これら3要件が必要であることが、次の実験例から推察される。

こゝで用いた原料フレークスは酢酸亜鉛(亜鉛イオン濃度200ppm)で処理したものであり、各添加剤を添加した原液をつくり、常法により紡糸した繊維を加圧下110℃の熱水中で処理し、カード捲とし分光光度計で反射率を測定し失透度(繊維)とした。

化 合 物	繊維失透度(110℃)
フエノール	78
安息香酸	79
ωオキシヘプタン酸	81
P-オキシ安息香酸	64
無添加	80

また本発明方法において最も重要な点は、Ba, Pb, Cs, Zn, Sr からなる群から選ばれた金属の塩で処理した金属塩処理酢酸繊維素フレークスを原料とし、次いで芳香族オキシカルボン酸を添加含有せしめた紡糸原液をつくり、この紡糸原液から酢酸繊維素繊維を製造することである。金属塩処理をしないで芳香族オキシカルボン酸を含有せしめた場合ならびに金属塩処理を行なつて芳香族オキシカルボン酸を含有せしめない場合と比較して金属塩処理を行ない、更に芳香族オキシカルボン酸を含有せしめた場合は、高温における湿熱、蒸熱処理による失透現象が格段に抑制される。

又、Ba, Sr, Cs, Pb, Zn の金属の塩として、芳香族オキシカルボン酸とこれら金属との塩を用いて酢酸繊維素フレークスを処理することもでき

6

る。

この場合、処理後乾燥を行なうことが必要であり、乾燥の際芳香族オキシカルボン酸が昇華飛散するため加えた量だけ酢酸繊維素中に含有されないことになり工業的に不利である。

また芳香族オキシカルボン酸のBa, Sr, Cs, Pb, Zn の金属塩を紡糸原液に加えることも考えられるが、この場合高温における湿熱、蒸熱処理による失透を防止する効果は非常に小さい。

以下更に本発明方法を具体的に示すために実施例を以て説明する。

実施例 1

木材パルプを原料とし、酢酸法による一般的製造法によつて得られた酢酸化度54.5%の酢酸繊維素を沈殿、洗浄した。この洗浄品100部(乾燥品と等量の水を含有している。即ち含水率100重量%)に炭酸バリウム(BaCO_3)0.02部を溶解せしめた水2.000部を加えて15分間室温で攪拌後、脱水、乾燥し炭酸バリウム処理フレークスを50部得た。P-オキシ安息香酸0.05部を溶解したアセトン150部にこの炭酸バリウム処理フレークスを溶解し、紡糸原液をつくり、常法によつて紡糸し酢酸繊維素繊維Aを得た。

比較のために上記炭酸バリウム処理フレークスを納アセトンに溶解、紡糸した酢酸繊維素繊維B、炭酸バリウム処理を行なわないで、P-オキシ安息香酸を添加したアセトンに溶解、紡糸した酢酸繊維素繊維Cおよび炭酸バリウム処理も行なわないで、P-オキシ安息香酸の添加も行なわないアセトンに溶解紡糸した酢酸繊維素繊維Dをつくつた。

これら4種の方法で得た酢酸繊維素繊維をオートクレープ中で120℃、1時間熱水処理し、繊維の失透の程度を測定比較した。

繊維失透度は、繊維をカードに捲き分光光度計によつて620mμにおける反射率を酸化マグネシウムの反射率を100%として測定した値であり数値の小さい程失透の程度は低く、この数値と視覚による失透性は次のようである。本発明において目的とする失透度は「光沢、失透なし」の領域のものである。

繊維失透度	100~80	80~74	73以下~未処理
視覚判定	乳白色 失透	やや乳白色 少し失透	光沢 失透なし

又、(A)~(D)の比較は次のようであつた。

方法	(A) 本発明	(B) 比較法	(C) 比較法	(D) 比較法
繊維失透度	69	76	78	87

実施例 2

木材パルプを原料とし、酢酸法による一般的製造法により得られた酢化度54.5%の酢酸繊維素を沈澱、洗浄した。この洗浄品100部(含水率100重量%)に水2000部を加え、更に酢酸セシウム($\text{CH}_3\text{COO Cs}$)0.87部を添加し、60分間攪拌した。攪拌後脱水、乾燥して酢酸セシウム処理酢酸繊維素フレークス50部を得た。3-オキシナフトエ酸-2を、0.0005部、アセトン150部に溶解し紡糸原液をつくり、常法により紡糸して酢酸繊維素繊維を得た。

また、3-オキシナフトエ酸-2の添加量を、0.005部、0.05部、0.5部、1.5部、2.5部として上記と同様に各添加量の酢酸繊維素繊維を得た。各添加量を酢酸繊維素繊維量に対する%で示すと各々0.001%、0.01%、0.1%、1%、3%、5%となる。

これらの繊維を実施例1と同様にして失透度を測定した。次表のように3-オキシナフトエ酸-2の添加量が5%の場合を除いて失透性が改善されていた。

3-オキシナフトエ酸-2の添加量 (酢酸繊維素に対する重量%)	繊維失透度
0.001	72
0.01	71
0.1	69
1.0	69
3.0	69
5.0	83

実施例 3

15 コットンリンターを原料として、酢酸法による一般的製法により得られた酢化度54.5%の酢酸繊維素を沈澱、洗浄した。この洗浄品(含水率100重量%)200部を水4000部に投入し、酢酸バリウム水溶液(濃度はBaイオンとして1重量%)4部を加え30分間攪拌し脱水、乾燥して酢酸バリウム処理フレークス100部を得た。これをアセトン285部に溶解、次いで、サリチル酸0.1部を添加したエタノール15部を加え攪拌して紡糸原液を得た。

25 比較の為に、上記洗浄品をそのまま脱水、乾燥した無処理フレークスをアセトン/エタノール混合溶媒(重量比 $5/5$)に溶解紡糸原液をつつた。

これら2種の紡糸原液から常法により紡糸して30 酢酸繊維素繊維を製造した。これらをオートクレーブ中110℃、30分間蒸熱処理し、実施例1と同様にして繊維失透度を測定した。

前者は67、後者は79であり水蒸気処理による失透を抑制することができていた。

35 実施例 4

木材パルプを原料とし、酢酸法による一般的製造法によつて得られた酢化度54.5%の酢酸繊維素を沈澱洗浄した。この洗浄品100部(含水率100重量%)に水2000部を添加し、更に酢酸ストロンチウム($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}$)0.5部を加え、30分間攪拌した。攪拌後脱水して乾燥を行ない、酢酸ストロンチウム処理酢酸繊維素フレークス50部を得た。サリチル酸0.004部をアセトン150部に溶解し、次いで酢酸ストロ

9

ンチウム処理酢酸繊維素をこれに溶解し紡糸原液とし、常法により防止して酢酸繊維素繊維を得た。この失透度を実施例1と同様の方法で測定したところ、失透度は68であつた。

実施例 5

木材パルプを原料とし、酢酸法による一般的製造法によつて得られた酢化度54.5%の酢酸繊維素を沈殿、洗浄した。この洗浄品200部(含水率100重量%)に水5000部を加え、酢酸鉛($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$)1.7部を加え、30分間攪拌した。攪拌後脱水、乾燥した酢酸鉛処理酢酸繊維素フレークス100部を得た。2,6-ジオキソ安息香酸0.1部を加えたアセトン300部に、この酢酸鉛処理フレークス100部を溶解し紡糸原液とし、常法により紡糸して酢酸繊維素繊維を得た。この繊維をオートクレーブ中で130℃の熱水で処理した時の失透度は66であつた。同条件で熱水処理した普通糸は、88であつた。

実施例 6

木材パルプを原料とし、酢酸法による一般的製造法によつて得られた酢化度54.5%の酢酸繊維素を沈殿、洗浄した。この洗浄品200部(含水率100重量%)をとり、酢酸バリウム($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$)0.04部、酢酸鉛($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)0.30部を添加溶解した水2000部に投入し、10分間攪拌後脱水、乾燥し酢酸バリウム・酢酸鉛処理酢酸繊維素フレークスを得た。

このフレークス100部とP-オキシ安息香酸0.2部をアセトン300部に溶解し紡糸原液をつくり常法により紡糸して、酢酸繊維素繊維を得た。

この繊維を加圧下120℃の熱水で1時間処理し実施例1と同様の方法で失透度を調べた。繊維失透度は69であり、光沢のある外観を保持していた。

実施例 7

木材パルプを原料とし、酢酸法による一般的製造法によつて得られた酢化度54.5%の酢酸繊維素を沈殿、洗浄した。この洗浄品100部(含水率100重量%)をとり、酢酸ストロンチウム($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)0.32部、酢酸セシウム($\text{CH}_3\text{COO Cs}$)0.15部を

10

溶解した水1000部投入し30分間攪拌した。脱水、乾燥し酢酸ストロンチウム・酢酸セシウム処理酢酸繊維素フレークスを得た。

このフレークス50部をアセトン/メタノール(重量比95:5)混合溶媒150部に溶解、サリチル酸0.05部を添加攪拌溶解し紡糸原液をつくり、常法により紡糸し、酢酸繊維素繊維を得た。

この繊維を、オートクレーブ中で120℃30分間蒸熱処理を行なつた。実施例1と同様に繊維失透度を測定した。繊維失透度は71で、光沢のある外観をしていた。

実施例 8

木材パルプを原料とし、酢酸法による一般的製造法により得られた酢化度54.5%の酢酸繊維素を沈殿、洗浄した。この洗浄品100部(含水率100重量%)に水2000部を添加し、更に酢酸バリウム($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$)0.027部を加え2時間攪拌した。攪拌後、脱水し乾燥を行ない酢酸バリウム処理フレークス50部を得た。このフレークスをサリチル酸0.03部と共にアセトン150部に溶解し常法により紡糸して酢酸繊維素繊維(A)を得た。

比較のために上記において酢酸バリウムの代りにサリチル酸バリウム0.04部で処理し溶解時、サリチル酸を加えないでつくつた酢酸繊維素繊維(B)、およびフレークス処理を行なわないで、サリチル酸バリウムをフレークス溶解時0.03部添加した原液よりつくつた繊維(C)を得た。

各々の繊維を加圧下120℃120分間熱水処理して、実施例1と同様に失透度を測定した。

(A) : 失透度 68

(B) : 失透度 73

(C) : 失透度 79

⑦特許請求の範囲

1 酢酸繊維素を沈殿後洗浄するに際して、Ba, Pb, Sr, Cs, Znからなる群より選ばれた金属イオン1種又は2種以上を5-300 ppm含有する水溶液に浸漬し、得られた酢酸繊維素を原料フレークスとし、紡糸原液をつくる際に芳香族オキシカルボン酸を酢酸繊維素重量に対して0.001-4%添加含有せしめ、紡糸することを特徴とする酢酸繊維素繊維の製造法。